

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

© 2002 MicroPatent

MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)**1. WO2001000022A1 20010104 METHOD AND COMPOSITION FOR PROTECTING SANITARY WARE AGAINST CONTAMINATION****Assignee/Applicant:** H F F F HAUT FOURNEAU FORGES E

AP__BROISSIA GERALD DE AP__HULAK ISABELLE

Inventor(s) : DE BROISSIA GERALD ; HULAK ISABELLE**Priority (No,Kind,Date) :** FR9908013 A 19990623 A**Application(No,Kind,Date):** FR0001750 W 20000623**IPC:** 7A 01N 25/24 A**Language of Document:** FRE**Abstract:**

The invention concerns a method for protecting users of sanitary ware against biological contamination by contact, which consists in painting said items with an anti-contaminating coating composition comprising a biocidal agent including at least a compound with essentially bactericidal activity, in a proportion ranging between 0.3 and 6 wt. %, preferably between 0.5 and 5 wt. %, relative to the coating composition total weight. The invention is characterised in that the bactericidal agent contains at least a compound of the isothiazole family combined with a aryloxy-alcohol, preferably with a fungicidal compound such as alkylated derivatives of isothiazolinone and/or derivatives of benzimidazole or of iodo-propynyl with carbamate function.

AB__

Legal Status:

Date	+/-	Code	Description
20010104	(+)	AK	DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
20010104	(+)	AL	DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG
20010228		121	EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN THIS APPLICATION
20020123		NENP	NON-ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : RU;
20020425		REG	REFERENCE TO NATIONAL CODE : DE; : 8642;
20020828	(-)	122	EP: PCT APP. NOT ENT. EUROP. PHASE

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 janvier 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/00022 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: A01N 25/24,
39/00, 43/80

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01750

(22) Date de dépôt international: 23 juin 2000 (23.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/08013 23 juin 1999 (23.06.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
S.A.H.F.F.F. HAUT FOURNEAU, FORGES ET
FONDERIES [FR/FR]; F-08380 Signy le Petit (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DE BROIS-
SIA, Géraud [FR/FR]; 18, avenue du 11 Novembre,
F-92190 Meudon (FR). HULAK, Isabelle [FR/FR]; 48,
rue René Benay, F-95370 Montigny les Corneilles (FR).

(74) Mandataire: THIBON LITTAYE, Annick; Cabinet
Thibon Littaye, 11, rue de l'Etang, F-78160 Marly-le-Roi
(FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND COMPOSITION FOR PROTECTING SANITARY WARE AGAINST CONTAMINATION

(54) Titre: PROCEDE ET COMPOSITION DE PROTECTION CONTRE LA CONTAMINATION POUR ARTICLES SANI-
TAIRES

(57) Abstract: The invention concerns a method for protecting users of sanitary ware against biological contamination by contact, which consists in painting said items with an anti-contaminating coating composition comprising a biocidal agent including at least a compound with essentially bactericidal activity, in a proportion ranging between 0.3 and 6 wt. %, preferably between 0.5 and 5 wt. %, relative to the coating composition total weight. The invention is characterised in that the bactericidal agent contains at least a compound of the isothiazole family combined with a aryloxy-alcohol, preferably with a fungicidal compound such as alkylated derivatives of isothiazolinone and/or derivatives of benzimidazole or of iodo-propynyl with carbamate function.

(57) Abrégé: Pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires contre la contamination biologique par contact, la présente invention propose notamment de peindre ces articles au moyen d'une composition de revêtement anti-contamination qui comporte un agent biocide comprenant au moins un composé à activité essentiellement bactéricide, dans une proportion de 0,6 à 6 % en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 5 %, par rapport au poids total de la composition de revêtement. Il est notamment prévu que l'agent bactéricide comprenne au moins un composé de la famille des isothiazoles en combinaison avec un aryloxy-alcool, et de préférence avec un composé à activité fongicide du type des dérivés alcoylés d'isothiazolinone et/ou des dérivés de benzimidazole ou d'iodo-propynyle à fonction carbamate.

WO 01/00022 A1

PROCEDE ET COMPOSITION DE PROTECTION CONTRE LA CONTAMINATION POUR ARTICLES SANITAIRES

La présente invention concerne principalement la conception et la mise en oeuvre de compositions à base de liants de
5 résines organiques durcissables, notamment quand celles-ci sont
faites pour servir en couches de revêtement superficiel, sous la
forme de ce que l'on appelle communément des peintures. En
pratique, ce terme désigne non seulement les peintures proprement
dites, qui comportent des charges les rendant opaques, mais aussi
10 par exemple les vernis transparents. Il n'est pas restrictif des modes
d'application de la composition de peinture à l'état liquide, en
général de préférence au pinceau ou autre outil d'étalement ou par
pulvérisation, ni du fait qu'elle se présente en un seul ou plusieurs
composants.

15 Pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires contre la
contamination biologique par contact, la présente invention propose
notamment de peindre ces articles au moyen d'une composition de
revêtement anti-contamination spécialement conçue. Elle a donc
pour objet, non seulement un procédé de protection des articles
20 sanitaires contre la contamination biologique des utilisateurs, mais
aussi une composition de revêtement convenant à la mise en oeuvre
de ce procédé. Et bien entendu, elle vise également les articles
traités conformément à ce procédé, donc peints en utilisant une
peinture répondant à une telle composition.

25 En outre, l'invention ne se limite pas au traitement de la
surface des articles sanitaires par application d'une composition de
revêtement anti-contamination comme peinture au sens strict,
appliquée liquide ou pâteuse en couche très mince sur l'article
solide. C'est ainsi qu'elle concerne également une solution
30 équivalente consistant à introduire la composition anti-contamination
dans la masse de matières thermo-plastiques constituant par
polymérisation les articles susmentionnés, du moins en surface, et
que dans ce cadre elle peut aussi être introduite en surmoulage au
cours du durcissement de la composition thermo-plastique de base.

Un exemple particulièrement frappant d'article demandant une protection du genre visé par l'invention concerne les sièges abattants pour cuvette de W-C, compte tenu de leur utilisation répétée, impliquant souvent des personnes différentes. Quelles que
5 soient les précautions que ces personnes prennent, il n'est pas dans les usages d'escompter qu'elles lessivent le siège à chaque emploi ni qu'elles aient fait leur toilette juste avant de s'en servir. Il existe donc des risques importants de transmission des facteurs de contamination d'un utilisateur à l'autre.

10 Toutefois, des circonstances semblables se trouvent pour bien d'autres matériels dont il est souhaitable d'améliorer les conditions de propreté sanitaire, notamment vis-à-vis de contacts fréquents avec la peau humaine, ou d'une manière plus générale, avec des tissus biologiques qui retiennent et véhiculent avec eux
15 des agents contaminants microbiologiques. Au sens où l'entend l'invention, la notion d'article sanitaire s'étend à tous ces matériels et à leurs équivalents.

Dans un tel contexte, il est parfaitement usuel de traiter les surfaces par des solutions dégraissantes et désinfectantes, ne
20 serait-ce que par des solutions savonneuses et de simples compositions chlorées dans les applications ménagères. Dans ce cas on n'assure pas d'effet durable. Et pour des lieux publics notamment, l'utilisateur risque fort de douter de la qualité du nettoyage opéré avant son passage, si bien que l'on en est venu à
25 commercialiser des feuilles de papier à la forme des abattants de W-C et des distributeurs déroulant un film protecteur en plastique, de telle sorte que chaque utilisateur ne touche pas la surface qui a été touchée par un utilisateur précédent. Il est manifeste que ces solutions utilisées suivant l'art antérieur manquent de confort et de
30 commodité d'emploi, si tant est qu'elles ne deviennent pas totalement inefficaces par négligence des utilisateurs.

On connaît par ailleurs des peintures ou vernis dont la composition est élaborée avec addition d'agents biocides divers, visant en général à améliorer la durée de conservation en pot, donc
35 choisis pour être actifs en milieu liquide et non aéré. Certains de

ces additifs incorporés dans des peintures sont prévus pour avoir un effet destructeur des populations de micro-organismes s'apparentant aux algues et champignons. On peut ici citer la demande de brevet internationale WO 97 46627 pour ce qu'elle décrit d'une peinture de protection du bois conçue pour éviter le jaunissement à la lumière.

Cependant, on a pu observer que les peintures connues contenant divers agents biocides ne donnent pas satisfaction pour les applications particulières auxquelles on s'intéresse ici. Par exemple, les agents antifongiques que l'on incorpore dans des peintures devant résister aux intempéries ou à des expositions en milieu humide, notamment en milieu marin, sont destinés à retarder l'accrochage et le développement des moisissures ou du plancton marin, c'est-à-dire de souches fongiques dont les particules sont de dimensions importantes par rapport aux particules de la dimension des levures qui constituent les mycoses caractéristiques des pathologies humaines.

Les conditions auxquelles sont soumis les articles sanitaires considérés dans les applications préférées de l'invention sont toutes différentes. L'exposition à un milieu aqueux n'est jamais que temporaire, et c'est à sec que se produit le contact avec la peau des utilisateurs, qui en outre est normalement plutôt grasse que mouillée. Or, en conclusion de toute une série d'essais, on a pu observer que, dans ces conditions, le risque de contamination fongique est relativement modeste, alors que parallèlement, le risque de rétention et développement de bactéries liées aux pathologies humaines est beaucoup plus important.

Ainsi, pour satisfaire au mieux aux besoins de la pratique, tels que, du moins pour partie, ils ont été rappelés ci-dessus, l'invention a pour objet un procédé pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires contre la contamination biologique par contact entre les articles utilisés et la peau humaine, dans les conditions que l'on rencontre dans les cabinets d'aisance et autres cabinets de toilette où notamment un siège de W-C est disponible pour des utilisations répétées et accessible à des utilisateurs variés. Dans de telles conditions, le problème est différent de celui dont traite par

exemple la demande de brevet européen EP 0 328 421, en considérant des matériels de chirurgie en milieu hospitalier.

Le procédé de l'invention consiste essentiellement à constituer ces articles, au moins en surface, par une composition
5 anti-contamination comportant, dans un liant à base de résines organiques à durcissement par polymérisation ou réticulation, un agent biocide à activité essentiellement bactéricide, avantageusement dans une proportion comprise entre 0,3 et 6 % en poids du poids total de la composition globale, ledit agent biocide
10 comprenant au moins un composé la famille des aryloxy-alcools, de préférence en combinaison avec un composé à groupe isothiazole.

Suivant un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ladite composition pour articles sanitaires, notamment pour sièges de cuvettes de W-C et plus particulièrement pour les abattants dont
15 ils sont couramment constitués, se présente sous forme de peinture à appliquer en revêtement dans laquelle l'agent biocide est présent dans un liant durcissable à base de résines organiques.

Suivant des modes de réalisation préférés dans la pratique industrielle, la composition filmogène est à base de résines thermo-
20 durcissables se présentant sous la forme de deux constituants, conservés séparément jusqu'à être mélangés au moment de l'application de la peinture sur l'article à traiter, ces deux constituants étant additionnés d'un diluant lors du mélange. Plus particulièrement, lesdites résines thermo-durcissables peuvent être
25 du type polyuréthane ou acrylique, les résines polyuréthannes correspondant à la mise en oeuvre d'une peinture à diluant organique et les résines acryliques à la mise en oeuvre d'une peinture à diluant aqueux.

De ce fait, l'invention tire un intérêt synergique d'avantages
30 que l'on connaît déjà de ce genre de compositions et de leurs conditions de durcissement conduisant au revêtement final. En particulier, une peinture conduisant à une pellicule superficielle bien lisse et non poreuse combine ses effets propres avec ceux de l'agent biocide pour freiner la contamination biologique, car le
35 revêtement obtenu a moins tendance que les revêtements rugueux

ou poreux à retenir les poussières ainsi que les milieux favorables à la prolifération des agents contaminants qui s'accumulent avec elles. Il est apparu en outre que les propriétés du revêtement conduisent à une meilleure durabilité de l'effet biocide visé, ce qui
5 constitue un atout important pour des articles d'équipement que l'on ne renouvelle pas souvent.

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention, on a mis en évidence un effet synergique dû à la combinaison de plusieurs composés chimiques pour constituer l'agent biocide susdit. De ce fait, dans des compositions préférées suivant l'invention, ledit agent
10 biocide comprend au moins un composé de la famille des bactéricides à groupement isothiazole, et de préférence parmi eux un composé du type benzo-isothiazolinone, en combinaison avec un composé aryloxy-alcool, ce dernier étant notamment du phénoxy-
15 éthanol ou un composé analogue apte comme lui à provoquer des dégradations de la paroi cellulaire des micro-organismes.

Et il est encore plus avantageux de lui faire comprendre un composé à activité fongicide du type des dérivés alcoylés d'isothiazolinone, de préférence un tel dérivé dont la formule
20 comporte en outre une fonction carbamate, et/ou un composé à chaîne insaturée halogénée, notamment du type iodo-propynyle, dont la formule comporte une fonction carbamate. Les carbamates permettent d'enclencher la production de gaz carbonique, toxique pour les bactéries et micro-organismes, à la surface de la matière,
25 et les iso-thiazolinones empêchent notamment la reproduction ou la production des enzymes des micro-organismes vivant dans le contexte de l'invention. Dans les isothiazolinones alcoylées, l'exemple type est la 2-méthyl 3-isothiazolinone, mais un dérivé où le substituant de l'atome d'azote du cycle thiazole est à chaîne
30 longue (comprenant 5 à 12 atomes de carbone par exemple) peut être préférable pour des questions de solubilité.

D'autres composés venant avantageusement compléter une formulation à utiliser suivant l'invention comprennent les isothiazolinones halogénées, telles que la 5-chloro 2-méthyl 3-
35 isothiazolinone, les dérivés alcoylés de benzimidazole à fonction

carbamate, tels que le méthylcarbamate de benzimidazole, la diméthylthiourée, les acides à chaîne longue insaturée tels que l'acide undécanoïque, ces acides étant avantageusement fonctionnalisés par un groupe ammonium quaternaire.

5 Par ailleurs, et notamment avec les agents biocides ci-dessus définis, tels que sélectionnés pour une composition de peinture à base de résines polyuréthannes ou acryliques, la proportion d'agent biocide est de préférence comprise entre 0,5 et 5 % en poids, et notamment de l'ordre de 1 à 3 % en poids par rapport
10 au poids total de la composition globale.

Par ses différentes caractéristiques, telles qu'elles ont déjà été soulignées et telles qu'elles seront plus complètement détaillées plus loin, la présente invention apporte une solution particulièrement adaptée au traitement de surface des articles que l'on a dit
15 sanitaires. Elle permet de répondre au mieux au souci de propreté et d'absence de prolifération microbiologique risquant de contaminer les utilisateurs, notamment en évitant la diffusion des facteurs bactériens dont le contact répété avec la peau des individus favorise le développement. Autrement dit, le matériau constituant les articles
20 considérés, du moins en leur surface accessible, se désinfecte de soi-même pendant tout le temps que dure le revêtement, au lieu d'être seulement prévu à surface lisse et forte densification pour des questions de commodité de lavage.

L'invention s'applique ainsi en prévenant les risques de
25 contamination entre des utilisateurs successifs par contact à sec de la peau avec un article d'usage courant, tel que les sièges de W-C et les matériels présents dans des cabinets de toilette à usage collectif. Toutefois, les compositions suivant l'invention peuvent aussi se révéler du plus utile pour constituer, par exemple, des
30 plaques de propreté sur des montants de portes, des poignées, des rampes d'escalier ou autres lisses d'appui, des plaques d'interrupteurs électriques et autres organes de commande manuelle.

L'invention sera maintenant plus complètement décrite dans
35 le cadre de ses caractéristiques préférées à l'aide d'exemples de

mise en oeuvre, lesquels bien entendu ne sont aucunement limitatifs, et à l'aide d'essais dont les résultats démontrent l'efficacité anti-contamination des compositions selon ces exemples quand elles servent de revêtement sur des articles sanitaires.

5 Il n'est pas inutile de rappeler ici que, contrairement à toutes les peintures classiques, le propos de l'invention n'est pas tant de protéger l'article sur lequel elle est appliquée, mais bien de protéger les hommes qui utilisent ces articles d'une contamination par contact, qui est d'autant plus à craindre que les mêmes articles
10 servent à des utilisateurs différents qui se succèdent et qui n'ont aucune raison de s'être lavés juste auparavant, et dans des conditions d'emploi qui rendent un nettoyage systématique difficile. De plus, il est important d'éviter les risques d'irritation de la peau et des muqueuses.

15 Dans les exemples qui suivent, sauf indication contraire, toutes les quantités seront exprimées en poids et tous les pourcentages seront exprimés en poids par rapport au poids total du mélange considéré. Par ailleurs, on s'est placé dans le cas d'articles destinés à des cabinets d'aisance à usage collectif, et plus
20 particulièrement encore à des pièces en matière composite de polymères de mélamine et de sciure de bois moulées sous la forme d'abattants pour lunettes de cuvettes de W-C.

Les compositions de revêtement utilisées sont des peintures à base de résines polyuréthannes. Comme il est usuel, il
25 s'agit de peintures à deux composants que l'on mélange au moment de l'emploi. Le premier constituant, représentant la base de peinture est un liant d'origine polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux). L'autre constituant est un durcisseur à base de composés à fonctions isocyanate.

30 Le durcissement de cette composition résulte de la copolymérisation et de la réticulation entre les deux composés chimiques. À l'ensemble on ajoute un diluant au moyen duquel on ajuste la viscosité au mode d'application choisi. Ce diluant est un solvant comportant en mélange de l'acétate d'éthyle (ou acétate de
35 méthoxypropanol) et de l'acétate d'éthyle-glycol.

Dans chacun des exemples ci-après, les agents biocides sont incorporés dans ce que l'on appelle la base de la peinture, à savoir le liant polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux). A ce sujet, on a également vérifié que l'addition à la peinture de
5 référence classique d'un agent à effet essentiellement bactéricide n'a aucune incidence sur la durée de conservation en pot.

La composition totale de peinture est ensuite constituée par mélange du liant polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux) avec le durcisseur à base d'isocyanate, puis appliquée sur
10 des abattants de siège de W-C, et après durcissement complet, le revêtement obtenu est soumis à différents essais. Ces essais sont conduits en comparant toujours le revêtement obtenu à partir d'une composition suivant l'invention à celui obtenu à partir de la même composition dépourvue d'addition d'agent biocide, utilisée en
15 composition de référence.

Plus précisément, sur des articles réalisés en une matière composite de sciure de bois et de polymères organiques, on réalise l'application par pulvérisation d'une peinture répondant à la composition suivante :

20 Base polyol (acrylique ou polyester ou mélange des deux): 100 parts en poids.
Durcisseur : 20 parts en poids
Diluant : 20 parts en poids
(comprenant 20 % en poids d'acétate d'éthyle-glycol
25 pour 80 % en poids d'acétate d'éthyle ou d'acétate de méthoxypropanol).

Les différentes pièces sont traitées en chaîne de manière automatique. Elles sont suspendues à des balancelles qui les entraînent d'abord dans une cabine de peinture par pulvérisation, où
30 des robots projettent de la peinture sur les différentes faces des pièces. Ces dernières passent ensuite dans une étuve dans laquelle s'opère le durcissement, essentiellement par polymérisation à chaud, à une température de l'ordre de 50 à 60 °C.

Les peintures suivant l'invention diffèrent des peintures de référence par l'addition d'un agent biocide convenablement sélectionné pour apporter une activité essentiellement bactéricide, dont on a vérifié également l'efficacité et la durabilité dans le revêtement obtenu après cuisson. En pratique, cet agent biocide est chaque fois constitué d'un mélange au moins binaire, si ce n'est ternaire ou même quaternaire et plus, à partir de composés chimiques qui sont individuellement connus en eux-mêmes pour d'autres applications. La plupart des biocides considérés sont solubles dans les solvants organiques et dans l'eau.

Pour chaque exemple, on indique ci-après la nature précise des composés et leurs proportions respectives (exprimées en pourcentage en poids du poids total de la composition globale), d'où l'on peut constater que, d'une manière générale, la part de chaque composé dans le mélange constituant au total l'agent biocide est toujours du même ordre de grandeur. D'une manière plus précise, la part de chacun représente, de préférence, entre 1/4 et 4 fois la part de chacun des autres.

Exemple 1		% en poids
20	Phénoxy-éthanol	0,5
	Benzo-isothiazolinone	0,5
Exemple 2		% en poids
	Phénoxy-éthanol	0,5
Exemple 3		% en poids
25	Phénoxy-éthanol	1
	Benzo-isothiazolinone	1
	3-iodo 2-propynyl butyl carbamate	0,5
	2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
Exemple 4		% en poids
30	Phénoxy-éthanol	1
	Benzo-isothiazolinone	1

	3-iodo 2-propynyl butyl carbamate	0,5
	5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
	Exemple 5	% en poids
	Phénoxy-éthanol	1
5	Benzo-isothiazolinone	1
	3-iodo 2-propynyl butyl carbamate	1
	2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
	5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
	Exemple 6	% en poids
10	Phénoxy-éthanol	1
	Benzo-isothiazolinone	1
	Méthylcarbamate de benzimidazole	0,5
	2-octyl 3-isothiazolinone	0,5
	5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
15	Exemple 7	% en poids
	Phénoxy-éthanol	1
	Benzo-isothiazolinone	1
	Méthylcarbamate de benzimidazole	0,25
	2-octyl 3-isothiazolinone	0,25
20	5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
	2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
	Exemple 8	% en poids
	Phénoxy-éthanol	0,5
	Benzo-isothiazolinone	0,5
25	Méthylcarbamate de benzimidazole	0,25
	2-octyl 3-isothiazolinone	0,25
	5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
	2-méthyl 3-isothiazolinone	0,25
	Exemple 9	% en poids
30	Phénoxy-éthanol	0,5
	Benzo-isothiazolinone	1
	Diméthylthiourée	0,5

2-octyl 3-isothiazolinone	0,5
5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5
2-méthyl 3-isothiazolinone	0,5

Les articles traités au moyen de ces exemples de peinture
5 suivant l'invention ont été soumis à des essais divers qui ont permis
de vérifier l'existence de l'activité recherchée, en procédant par
comparaison avec la composition de référence n'ayant pas reçu
d'ajout de composé biocide, appliquée sur des supports similaires,
pour former un revêtement de la même épaisseur dans les deux cas,
10 de l'ordre de 100 micromètres.

Tout d'abord, on a vérifié que même après cuisson, les
revêtements font preuve d'une activité antifongique qui est efficace
à détruire les levures choisies parmi des souches référencées de
Candida Albicans qui peuvent s'y déposer dans les conditions
15 d'emploi des abattants.

Toutefois, et comme on l'a déjà expliqué, les micro-
organismes qui ont tendance à se développer sur des abattants
revêtus des peintures de référence (au lieu de recevoir le traitement
par dépôt de peinture suivant l'invention) sont majoritairement des
20 bactéries. On s'est donc attaché à déterminer l'efficacité du
traitement sur deux types de bactéries, l'un de Gram positif l'autre
de Gram négatif. On a choisi à cet effet des souches référencées de
Staphylococcus Aureus et *Pseudomonas Aeruginosa*.

Pour chaque bactérie on a opéré de la manière suivante :
25 mise en contact de solutions bactériennes calibrées à faible et forte
concentration (10^5 et 10^9 cellules/ml respectivement) sur la surface
peinte, repiquage des bactéries encore vivantes et mise en culture
sur gélose, comptage des colonies et comparaison des résultats
obtenus entre la peinture modifiée suivant l'invention et la peinture
30 non modifiée de référence correspondante.

En admettant que l'activité bactéricide est obtenue à 100 %
quand la diminution du nombre témoigne au moins d'une division par
10, on a pu conclure des essais que pour tous les exemples 1 à 9 ci-
dessus, l'efficacité est obtenue à quasiment 100 % pour

Pseudomonas Aeruginosa quand la concentration initiale est à la valeur dite faible. Elle varie tout en restant supérieure à 70 % vis-à-vis de cette même bactérie quand la concentration initiale est à sa valeur forte.

5 Les valeurs obtenues sont plus faibles, et néanmoins suffisantes en regard des conditions auxquelles les articles décrits se trouvent exposés, dans le cas de *Staphylococcus Aureus*, avec des variations s'étageant entre 30 % et 95 % environ, tant pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations.

10 Sans vouloir être limitatif dans l'interprétation scientifique que l'on pourrait en tirer, il semble ressortir de la qualité des résultats obtenus que les composés aryliques, dont le poids moléculaire est relativement élevé par rapport à leurs homologues alcoyliques, conjuguent leurs effets avec ceux auxquels on peut
15 attribuer un effet important contre le développement des bactéries, tant Gram positif que Gram négatif, pour faciliter une bonne répartition de ces derniers à travers le feuil de peinture, qui reste stable pendant la cuisson, puis tout au long de la durée de vie du revêtement, contribuant ainsi avantageusement à la pérennité de
20 l'activité. Le caractère quasi permanent des propriétés biocides conférées aux peintures polyuréthannes semble résulter d'une réaction chimique entre les isocyanates et les fonctions réactives des biocides, notamment celles du phénoxyéthanol. L'augmentation de viscosité, observée en incorporant le phénoxyéthanol à la
25 peinture polyuréthane témoigne vraisemblablement de cette réaction chimique.

Les pièces des exemples précédents ont également été soumises à des essais de résistance aux agents chimiques et aux produits tachants.

30 On a utilisé pour cela des réactifs qui se trouvent traditionnellement dans les cabinets de toilette, et plus particulièrement dans les W-C pour nettoyer les cuvettes. Dans chaque cas, on a déposé le réactif sur la pièce peinte, préalablement nettoyée avec de l'eau chaude savonneuse puis
35 séchée avec un chiffon propre et sec. Après 2 heures de contact, on

rinçer à l'eau et l'on examine s'il subsiste des taches ou si la peinture a été attaquée.

Pour chacune des compositions de peinture soumises aux essais, on a ainsi utilisé un produit nettoyant antitartre prévu
5 spécialement pour le nettoyage des cuvettes de W-C, une solution de soude caustique, de l'eau de Javel (hypochlorite de sodium), de l'acide urique pour rappeler les urines, et enfin de l'éosine, qui est un agent antiseptique courant présentant une forte coloration rouge.

Les résultats constatés sont toujours satisfaisants, du
10 moins autant que pour la même composition de peinture d'origine dans laquelle on n'a pas ajouté d'agent biocide. Il est à noter que la peinture étant de couleur blanche, toute altération créant une tache aurait été aisément visible. On a aussi vérifié que la surface du revêtement restait lisse et régulière.

15 D'autres essais ont montré, par l'absence de fissuration dans les zones du revêtement qui présentent une sensibilité notable en fonction de la forme géométrique de la pièce considérée et par l'absence de gonflement, que le revêtement ne subit pas d'altération en surface, d'une part après une exposition en étuve à 50 °C dans
20 une atmosphère à taux d'humidité relative de 100 % pendant 200 heures, d'autre part après immersion dans de l'eau à 65 °C pendant 1 heure. Dans ces essais, les examens ont été effectués après avoir observé un temps de séchage de 24 heures.

Il ressort de ces résultats que les composés choisis restent
25 parfaitement compatibles avec les constituants classiques des peintures à base de résines polyuréthanes, malgré les proportions relativement importantes auxquelles on a recours pour assurer l'effet bactéricide souhaité. D'autre part, et en plus d'observations à l'oeil nu et par spectrophotométrie qui ont confirmé la bonne conservation
30 de la teinte et du degré de brillance, on a soumis des échantillons à un test concernant le pouvoir d'adhérence.

Conformément à ce test, effectué selon la norme NF T30-03, on pratique des incisions en surface du revêtement au moyen d'un ruban adhésif présentant des arêtes tranchantes réparties

selon une trame à maille carrée. On observe dans quelle mesure le revêtement s'écaille et se détache du substrat à l'endroit des incisions. Le résultat est jugé satisfaisant si la détérioration n'affecte pas plus de 5 % de la surface correspondant au quadrillage, ce qui s'est vérifié pour tous les exemples ci-dessus. Enfin, les revêtements se sont révélés exempts de danger d'intolérance pour les usagers. On n'a pas observé la moindre irritation de la peau ou des muqueuses dans les zones corporelles concernées ou même seulement susceptibles d'entrer en contact avec la surface des articles traités suivant l'invention.

Des résultats similaires à ceux présentés précédemment peuvent être obtenus en utilisant une peinture acrylique composée d'une résine acrylique hydroxylée (prépolymère dont les chaînes macromoléculaires comportent généralement deux à trois fonctions alcools) et d'une résine mélamine-formol (classe des aminoplastes) qui réticulent à chaud pour former un polymère solide, l'ensemble étant additionné d'un diluant aqueux. Pour obtenir une peinture anti-contamination à base de résines acryliques, on choisit avantagusement les compositions biocides décrites dans les exemples 8 et 9 ci-dessus. Leur avantage est de présenter une teneur en phénoxyéthanol plus faible que dans les autres compositions, le phénoxyéthanol n'étant pas soluble dans l'eau. Quoi qu'il en soit, les peintures dont le solvant est l'eau étant généralement des émulsions, l'homme de l'art saura choisir un agent émulsifiant compatible avec l'utilisation du phénoxyéthanol.

La description qui précède explique clairement comment l'invention permet d'atteindre les objectifs qu'elle s'est fixée, en démontrant que, sans perturber la résistance des revêtements aux agressions mécaniques et chimiques auxquelles sont exposés les sièges des toilettes, l'incorporation d'un agent biocide conformément à l'invention est efficace à éviter la prolifération microbiologique à partir des bactéries et levures qui risquent de s'y déposer au contact de la peau d'un utilisateur, et par là même d'éviter la contamination d'un utilisateur ultérieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour protéger les utilisateurs d'articles sanitaires tels que les sièges de W-C contre la contamination biologique par contact à sec avec la peau, caractérisé en ce qu'il consiste à constituer ces articles
5 au moins en surface par une composition anti-contamination comportant, dans un liant à base de résines organiques à durcissement par polymérisation, un agent biocide à activité essentiellement bactéricide, tel qu'un agent
10 comprenant notamment au moins un dérivé aryloxy-alcool, dans une proportion de 0,3 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

2. Composition de revêtement pour articles sanitaires, convenant notamment pour protéger les
15 utilisateurs d'articles sanitaires tels que les sièges de W-C contre la contamination biologique par contact à sec avec la peau, caractérisée en ce que, dans un liant durcissable à base de résines organiques, elle comporte, dans une proportion de 0,3 à 6 % en poids par rapport au
20 poids total de la composition, un agent biocide à activité essentiellement bactéricide comprenant au moins un composé à groupe isothiazole en combinaison avec un composé aryloxy-alcool.

3. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend au
25 moins un composé du type benzo-isothiazolinone en combinaison avec un composé aryloxy-alcool.

4. Composition suivant la revendication 3, caractérisée en ce que ledit aryloxy-alcool est du
30 phénoxyéthanol.

5. Composition suivant la revendication 2, 3 ou 4, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé à fonction carbamate.

6. Composition suivant la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé à activité fongicide du type des dérivés alcoylés d'isothiazolinone, notamment un tel composé dont la formule comporte une fonction carbamate.

7. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé à chaîne insaturée halogénée comportant une fonction carbamate, tel que notamment le butylcarbamate d'iodo-propynyle.

8. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que ledit agent biocide comprend en outre un composé isothiazolinone halogéné, tel que la 5-chloro 2-méthyl 3-isothiazolinone, et/ou un dérivé alcoylé de benzimidazole à fonction carbamate, tel que le méthylcarbamate de benzimidazole, et/ou de la diméthylthiourée, et/ou un acide à chaîne longue insaturée tel que l'acide undécanoïque, avantageusement fonctionnalisé par un groupe ammonium quaternaire.

9. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que ladite proportion d'agent biocide est comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition, et notamment de l'ordre de 1 % à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Composition suivant l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisée en ce qu'elle est à base de résines polyuréthannes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/24 A01N39/00 A01N43/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 606 762 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 20 July 1994 (1994-07-20) page 2, line 3 - line 26 page 12, line 30 - line 34	1
A	page 6, line 27 - line 31 ---	2-9
X	WO 93 09817 A (ROLLEN JARL ERIK) 27 May 1993 (1993-05-27) page 1, line 5 - line 10	1
A	page 4, line 15 - line 21 ---	2-9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

26/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01750

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23 December 1996 (1996-12-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 339155, KOBAYASHI, FUMITO ET AL: "Antimicrobial cards for infection prevention" XP002133713	1
A	abstract & JP 08 238871 A (KYODO PRINTING CO LTD, JAPAN) 17 September 1996 (1996-09-17)	2-9
X	US 5 037 989 A (WILLINGHAM GARY L ET AL) 6 August 1991 (1991-08-06) claims 8-14 column 2, line 59 -column 3, line 2 column 3, line 29 -column 4, line 2	2,4
X	WO 97 20464 A (TROY CORP ;HAHN LOTHAR (DE)) 12 June 1997 (1997-06-12) claims 1,19	2,4-7
X	WO 97 46627 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TAKAHASHI TOSHIHITO (JP); UKACHI TA) 11 December 1997 (1997-12-11) cited in the application page 1, line 13 -page 2, line 11 page 20, line 3 -page 22, line 7 page 3, line 20 -page 4, line 7	1
A		10
X	EP 0 328 421 A (UNIV COLUMBIA) 16 August 1989 (1989-08-16) claims 1,2	1
A		10
X	US 3 920 836 A (MCINTOSH ROBERT H ET AL) 18 November 1975 (1975-11-18) column 1, line 7 -column 3, line 15	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01750

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0606762	A	20-07-1994	DE 69320167 D DE 69320167 T JP 6240094 A US 5614568 A	10-09-1998 21-01-1999 30-08-1994 25-03-1997
WO 9309817	A	27-05-1993	SE 469415 B AU 664215 B AU 2959092 A BR 9206791 A CA 2122335 A EP 0614380 A FI 942312 A JP 7501243 T MX 9206660 A NO 941847 A SE 9103438 A US 5603896 A	05-07-1993 09-11-1995 15-06-1993 31-10-1995 27-05-1993 14-09-1994 18-05-1994 09-02-1995 31-05-1994 24-05-1994 22-05-1993 18-02-1997
JP 8238871	A	17-09-1996	NONE	
US 5037989	A	06-08-1991	AT 133833 T AU 643766 B AU 7408891 A CA 2038982 A DE 69116916 D DE 69116916 T EP 0450916 A ES 2084101 T HU 213251 B IE 75699 B IL 97749 A JP 4221374 A KR 171601 B PT 97259 A,B	15-02-1996 25-11-1993 10-10-1991 06-10-1991 21-03-1996 05-09-1996 09-10-1991 01-05-1996 28-04-1997 10-09-1997 29-06-1995 11-08-1992 01-02-1999 31-01-1992
WO 9720464	A	12-06-1997	AU 1290597 A US 5733362 A	27-06-1997 31-03-1998
WO 9746627	A	11-12-1997	JP 9324135 A AU 2981897 A	16-12-1997 05-01-1998
EP 0328421	A	16-08-1989	US 5019096 A AT 88096 T AU 2989589 A AU 636767 B AU 7922991 A DE 68905939 D DE 68905939 T JP 2017071 A JP 7090039 B US 5133090 A US 5616338 A	28-05-1991 15-04-1993 17-08-1989 06-05-1993 03-10-1991 19-05-1993 05-08-1993 22-01-1990 04-10-1995 28-07-1992 01-04-1997
US 3920836	A	18-11-1975	US 3928563 A	23-12-1975

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01750

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A01N25/24 A01N39/00 A01N43/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

X	EP 0 606 762 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 20 juillet 1994 (1994-07-20) page 2, ligne 3 - ligne 26 page 12, ligne 30 - ligne 34
A	page 6, ligne 27 - ligne 31

1

A	page 12, ligne 30 - ligne 34 page 6, ligne 27 - ligne 31
---	---

2-9

X W0 93 09817 A (ROLLEN JARL ERIK)
27 mai 1993 (1993-05-27)
page 1, ligne 5 - ligne 10
A page 4, ligne 15 - ligne 21

1

2-9

-/-

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

7. document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément.

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/10/2000

Office Européen des Brevets, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01750

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 26, 23 décembre 1996 (1996-12-23) Columbus, Ohio, US; abrégé no. 339155, KOBAYASHI, FUMITO ET AL: "Antimicrobial cards for infection prevention" XP002133713	1
A	abrégé & JP 08 238871 A (KYODO PRINTING CO LTD, JAPAN) 17 septembre 1996 (1996-09-17)	2-9
X	US 5 037 989 A (WILLINGHAM GARY L ET AL) 6 août 1991 (1991-08-06) revendications 8-14 colonne 2, ligne 59 -colonne 3, ligne 2 colonne 3, ligne 29 -colonne 4, ligne 2	2,4
X	WO 97 20464 A (TROY CORP ;HAHN LOTHAR (DE)) 12 juin 1997 (1997-06-12) revendications 1,19	2,4-7
X	WO 97 46627 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD ;TAKAHASHI TOSHIHITO (JP); UKACHI TA) 11 décembre 1997 (1997-12-11) cité dans la demande page 1, ligne 13 -page 2, ligne 11 page 20, ligne 3 -page 22, ligne 7 page 3, ligne 20 -page 4, ligne 7	1
A		10
X	EP 0 328 421 A (UNIV COLUMBIA) 16 août 1989 (1989-08-16) revendications 1,2	1
A		10
X	US 3 920 836 A (MCINTOSH ROBERT H ET AL) 18 novembre 1975 (1975-11-18) colonne 1, ligne 7 -colonne 3, ligne 15	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01750

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0606762	A	20-07-1994	DE 69320167 D	10-09-1998
			DE 69320167 T	21-01-1999
			JP 6240094 A	30-08-1994
			US 5614568 A	25-03-1997
WO 9309817	A	27-05-1993	SE 469415 B	05-07-1993
			AU 664215 B	09-11-1995
			AU 2959092 A	15-06-1993
			BR 9206791 A	31-10-1995
			CA 2122335 A	27-05-1993
			EP 0614380 A	14-09-1994
			FI 942312 A	18-05-1994
			JP 7501243 T	09-02-1995
			MX 9206660 A	31-05-1994
			NO 941847 A	24-05-1994
			SE 9103438 A	22-05-1993
			US 5603896 A	18-02-1997
JP 8238871	A	17-09-1996	AUCUN	
US 5037989	A	06-08-1991	AT 133833 T	15-02-1996
			AU 643766 B	25-11-1993
			AU 7408891 A	10-10-1991
			CA 2038982 A	06-10-1991
			DE 69116916 D	21-03-1996
			DE 69116916 T	05-09-1996
			EP 0450916 A	09-10-1991
			ES 2084101 T	01-05-1996
			HU 213251 B	28-04-1997
			IE 75699 B	10-09-1997
			IL 97749 A	29-06-1995
			JP 4221374 A	11-08-1992
			KR 171601 B	01-02-1999
			PT 97259 A,B	31-01-1992
WO 9720464	A	12-06-1997	AU 1290597 A	27-06-1997
			US 5733362 A	31-03-1998
WO 9746627	A	11-12-1997	JP 9324135 A	16-12-1997
			AU 2981897 A	05-01-1998
EP 0328421	A	16-08-1989	US 5019096 A	28-05-1991
			AT 88096 T	15-04-1993
			AU 2989589 A	17-08-1989
			AU 636767 B	06-05-1993
			AU 7922991 A	03-10-1991
			DE 68905939 D	19-05-1993
			DE 68905939 T	05-08-1993
			JP 2017071 A	22-01-1990
			JP 7090039 B	04-10-1995
			US 5133090 A	28-07-1992
			US 5616338 A	01-04-1997
US 3920836	A	18-11-1975	US 3928563 A	23-12-1975